

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

51

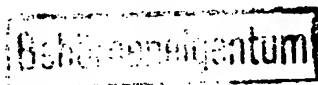
Int. Cl. 2:

C 09 D 3/72

C 09 D 5/40

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES  **PATENTAMT**



DE 27 07 405 A 1

11

Offenlegungsschrift 27 07 405

20

Aktenzeichen: **P 27 07 405.1-43**

22

Anmeldetag: **21. 2. 77**

43

Offenlegungstag: **26. 1. 78**

30

Unionspriorität:

32 33 31

19. 7. 76 Österreich 5284-76

29. 10. 76 Österreich 8068-76

29. 10. 76 Österreich 8069-76

20. 12. 76 Österreich 9455-76

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln für die Elektrotauchlackierung

71

Anmelder: Vianova Kunstharz AG, Wien

74

Vertreter: Müller, H.-J., Dipl.-Ing.; Berendt, T., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Erfinder: Pampouchidis, Georgios, Dr.; Hönig, Helmut, Dr.; Daimer, Wolfgang, Dipl.-Ing.; Graz (Österreich)

56

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE-AS 23 63 074

DE-AS 22 52 536

DE-OS 26 03 666

DE-OS 25 41 234

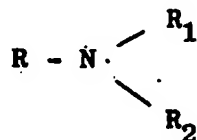
- FR 22 85 434

US 38 04 786

DE 27 07 405 A 1

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Verfahren zur Herstellung von selbstvernetzenden Bindemitteln für kathodisch abscheidbare Elektrottauchlacke, dadurch gekennzeichnet, daß man ein ungesättigtes Copolymerisat und/oder Polykondensat und/oder Polyadditionsprodukt, welches pro 1 000 Molekulargewichtseinheiten mindestens 0,5, vorzugsweise 0,8 bis 3,0 seiten- oder endständige Doppelbindungen trägt, mit einem eine freie Isocyanatgruppe tragenden Umsetzungsprodukt aus einem aromatischen und/oder aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Di- oder Polyisocyanat und einem Amin der allgemeinen Formel



wobei R einen Alkanol- oder Hydroxyphenylrest bedeutet und R₁ bzw. R₂ Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste darstellen können, reagiert und durch partielle oder vollständige Neutralisation mit anorganischen und/oder organischen Säuren in eine wasser- verdünnbare Form überführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsharz Umsetzungsprodukte einer Epoxidgruppen tragenden Verbindung mit α , β -äthylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsharz Umsetzungsprodukte aus 2 Mol einer Diepoxid-

- 25 -

2

2707405

verbindung, 1 Mol einer aliphatischen Dicarbonsäure und 2 Mol Acrylsäure und/oder Methacrylsäure einsetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein mit gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren modifiziertes Epoxid-Monocarbonsäure-Umsetzungsprodukt einsetzt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als ungesättigte Copolymerisate Umsetzungsprodukte von Carboxylgruppen tragenden Copolymerisaten mit ungesättigten Glycidylverbindungen einsetzt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als ungesättigtes Ausgangsharz Umsetzungsprodukte von Hydroxyl- und/oder Carboxylgruppen tragenden Polykondensations-, Polyadditions- oder Polymerisationsprodukten mit einer ungesättigten Monoisocyanatverbindung einsetzt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsharze polymere Halbester von Anhydridstrukturen mit Hydroxyalkylacrylaten und/oder Methacrylaten einsetzt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Menge an basischem Isocyanatvorprodukt einsetzt, welche eine Basizität des Bindemittels gewährleistet, die bei der Neutralisation mit Säuren bei einem pH-Wert von 4 - 9, vorzugsweise 6 - 8, Wasserverdünnbarkeit ergibt.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion zwischen dem Ausgangsharz und dem basischen Monoisocyanatvorprodukt bei 20 - 80°C, vorzugsweise 40 - 60°C gegebenenfalls in Gegenwart isocyanatinerter organischer Lösungsmittel, durchgeführt wird.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, daß man in das ungesättigte Copolymerisat und/oder Polykondensat und/oder Polyadditionsprodukt zusätzlich zum

709884/0634

2707405

basischen Amin-Isocyanat-Umsetzungsprodukt 10 bis 100 Mol-% (bezogen auf die Summe der noch frei gebliebenen Hydroxyl- und Carboxylgruppen) eines eine freie Isocyanatgruppe tragenden Umsetzungsproduktes aus einem aliphatischen und/oder aromatischen und/oder cycloaliphatischen Di- oder Polyisocyanat und einem Hydroxyalkylacrylat oder -methacrylat mit mindestens 6 C-Atomen und/oder einem ungesättigten und/oder gesättigten Monoalkohol mit mindestens 6 C-Atomen einreagiert.

11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 10, dadurch gekennzeichnet, daß man in das ungesättigte Copolymerisat und/oder Polykondensat und/oder Polyadditionsprodukt zusätzlich zum basischen Amin-Isocyanat-Umsetzungsprodukt 10 bis 100 Mol-% (bezogen auf die Summe der noch frei gebliebenen Hydroxyl- und Carboxylgruppen) eines eine freie Isocyanatgruppe tragenden Umsetzungsproduktes aus einem aliphatischen und/oder aromatischen und/oder cycloaliphatischen Di- oder Polyisocyanat und einer ungesättigten und/oder gesättigten Monocarbonsäure mit mindestens 6 C-Atomen einreagiert.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion mit der zusätzlichen Komponente gleichzeitig oder nach der Reaktion mit dem Amin-Isocyanat-Reaktionsprodukt durchführt.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die modifizierenden Isocyanatkomponenten gleichzeitig in Form eines gemischten Isocyanatvorproduktes aus (a) 1 Mol Diisocyanat, (b) 0,4 bis 0,9 ^{Mol} eines tertiären Alkanolamins und (c) 0,1 bis 0,6 Mol eines Hydroxyalkylacrylates oder -methacrylates mit mindestens 6 C-Atomen und/oder einem ungesättigten und/oder gesättigten Monoalkohol mit mindestens 6 C-Atomen, wobei die Summe der Mole von (b) und (c) 1,0 betragen muß, in das Basisharz einführt.
14. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 13, dadurch gekennzeichnet,

709884/0634

- 27 -
4

2707405

daß man die modifizierenden Isocyanatkomponenten gleichzeitig in Form eines gemischten Isocyanatvorproduktes aus (a) 1 Mol Diisocyanat (b) 0,4 bis 0,9 Mol eines tertiären Alkanolamins und (c) 0,1 bis 0,6 Mol einer ungesättigten und/oder gesättigten Monocarbonsäure mit mindestens 6 C-Atomen, wobei die Summe der Mole von (b) und (c) 1,0 betragen muß, in das Basisharz einführt.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man als gesättigte oder ungesättigte Monocarbonsäure Halbester aus Dicarbonsäureanhydriden und gesättigten und/oder ungesättigten Monoalkoholen einsetzt.

700884/0634

1275

2707405

-5-

Patentanwälte
Dipl. Ing. Hans-Jürgen Möller
Dr. rer. nat. Thomas Berendt
DB München 80 Lucile-Grahn-Straße 38

PATENTANWALT
DR. ING. LEYH

VIANOVA KUNSTHARZ AKTIENGESELLSCHAFT, WIEN I, 1010

=====

Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln für die
Elektrotauchlackierung

=====

709884/0634

2707405

- 2 -
6

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Herstellung von Bindemitteln, welche nach der Neutralisation mit Säuren mit Wasser verdünnbar, an der Kathode elektrisch abscheidbar und durch thermische Polymerisation ohne zusätzliche Komponenten vernetzbar sind.

Die elektrophoretische Abscheidung von Kunstharzen und Kunststoffen, auch als Elektrotauchlackierung bezeichnet, ist zwar schon seit langer Zeit bekannt, sie hat aber erst in den letzten Jahren technische Bedeutung als Überzugsverfahren erreicht. Die heute üblichen Bindemittel für die elektrische Abscheidung enthalten Polycarbonsäureharze, die mit Basen neutralisiert sind. Diese Produkte scheiden sich an der Anode ab. Aufgrund ihres sauren Charakters sind sie gegenüber korrodierenden Angriffen, z. B. durch Salze und insbesondere Alkalien, empfindlich. Überdies neigen Überzüge solcher Bindemittel infolge der anodisch aus dem Substrat gelösten Metallionen zur Verfärbung, Fleckenbildung oder anderen chemischen Veränderungen.

Aus der Literatur sind eine Reihe von Bindemitteln bekannt, welche durch Säuren neutralisierbare Gruppierungen aufweisen und durch Einwirkung des elektrischen Stroms auf kathodisch geschalteten Werkstücken abgeschieden werden können.

Als wesentlichstes Problem erwies sich bei den Bindemitteln dieser Art das Fehlen der üblichen Vernetzungshilfen, welche bei der anodischen Abscheidung durch das Vorliegen eines mehr oder weniger stark sauren Films bzw. durch den an der Anode entstehenden Sauerstoff gegeben sind. Die übliche, durch Einbau von Aminogruppen an der Kathode abscheidbar gemachten Bindemittel benötigen daher zusätzlich saure Katalysatoren, welche die Reaktion mit den Vernetzungskomponenten, wie Amino- oder Phenolharzen ermöglichen. Es ist klar, daß diese Substanzen die Badstabilität, die Verarbeitbarkeit und die Filmeigenschaften negativ beeinflussen.

Aus der US-PS 3 804 786 sind kathodisch abscheidbare Überzugsmittel bekannt, welche durch halbseitige Umsetzung von Epoxidharzen

700884/0634

- 3 -

2707405

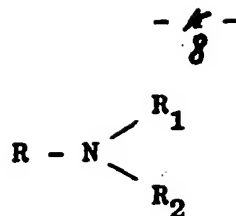
mit einer ungesättigten Carbonsäure, wie Acrylsäure oder Fettsäuren, Molekülvergrößerung durch Umsetzung mit Diisocyanaten mit den sekundären Hydroxylgruppen und Einführung eines basischen Stickstoffs durch Reaktion der 2. Epoxidgruppe mit einem sekundären Alkyl- oder Alkanolamin hergestellt werden. Diese Überzugsmittel benötigen, sofern nicht ungesättigte Fettsäuren verwendet werden, Aminoharze als externe Vernetzungsmittel. Bei der Herstellung der Bindemittel ist eine Kontrolle der verschiedenen Reaktionsstufen, insbesondere die Umsetzung mit dem Diisocyanat, nur schwer möglich. Ebenso ist eine Variation bei der Einführung der basischen Zentren weitgehend unmöglich, da nur mehr die verbliebenen Epoxidgruppen für diese Reaktion zur Verfügung stehen. Die Basizität des Systems ist relativ gering, sodaß weitestgehende Neutralisation mit Säuren notwendig ist und niedrige pH-Werte (unter 5) der Lösungen resultieren. Ebenso ist die Härtungskapazität der Systeme relativ gering, was in den hohen Einbrenntemperaturen (200 - 260°C) zum Ausdruck kommt.

Es wurde nun gefunden, daß man Bindemittel für kathodisch abscheidbare Elektrottauchlacke herstellen kann, welche selbstvernetzend sind, d. h. keine zusätzlichen Vernetzungskomponenten benötigen und die Nachteile der Produkte des Standes der Technik vermeiden, wenn man ein polymerisierbares Ausgangsharz mit einem basischen Monoisocyanatvorprodukt umsetzt und das polymerisierbare, basische urethanmodifizierte Harz durch partielle oder vollständige Neutralisation mit Säuren in eine wasserlösliche Form überführt.

Die vorliegende Erfindung beschreibt demgemäß ein Verfahren zur Herstellung von selbstvernetzenden Bindemitteln für kathodisch abscheidbare Elektrottauchlacke, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein ungesättigtes Copolymerisat und/oder Polykondensat und/oder Polyadditionsprodukt, welches pro 1000 Molekulargewichtseinheiten mindestens 0,5, vorzugsweise 0,8 bis 3,0 seiten- oder endständige Doppelbindungen trägt, mit einem eine freie Isocyanatgruppe tragenden Umsetzungsprodukt aus einem aromatischen und/oder aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Di- oder Polyisocyanat und einem Amin der allgemeinen Formel

70888470634

2707405



wobei R einen Alkanol- oder Hydroxyphenylrest bedeutet und R_1 bzw. R_2 Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste darstellen können, reagiert und durch partielle oder vollständige Neutralisation mit anorganischen und/oder organischen Säuren in eine wasserverdünnbare Form überführt.

Die erfindungsgemäßen Bindemittel sind selbstvernetzend und härten durch thermische Polymerisation der α, β -ungesättigten Doppelbindungen. Die erhaltenen Filme zeichnen sich besonders durch gute Chemikalien-, Wasser-, Alkali- und Korrosionsbeständigkeit aus.

Die erfindungsgemäßen Bindemittel weisen überdies eine Reihe von Vorteilen auf. Je nach Anwendungszweck kann man verschiedene polymerisierbare Ausgangsharze mit höherer oder niedrigerer Doppelbindungszahl (Anzahl der Doppelbindungen pro 1000 Molekulargewichtseinheiten) zum Einsatz bringen. Dadurch kann man die Eigenschaften und speziell die Vernetzungsdichte der Überzüge in weiten Grenzen variieren, wodurch wiederum je nach Anwendungszweck auch die gewünschte Flexibilität der Filme eingestellt werden kann.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Überzugsmittel stellt die Möglichkeit dar, daß man die Basizität der Endprodukte, trotz unterschiedlichem Aufbau und Molekulargewicht der Ausgangsharze, so einstellen kann, daß man nach teilweiser Neutralisation, bereits in einem pH-Bereich von 6 - 8 mit Wasser verdünnen bzw. elektrisch abscheiden kann. Dadurch werden sowohl die Probleme mit der Badstabilität als auch solche einer möglichen Korrosion der Abscheidungs- oder Einbrenninstallationen durch freigesetzte Säuren vermieden.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen Überzugsmittel ist, daß sie keine Härtungskomponenten benötigen und daß für die Härtung keine sauren Katalysatoren notwendig sind, wodurch

709884/0634

- 5 -
9

2707405

die sonst mit diesen Komponenten auftretenden Schwierigkeiten und Nachteile vermieden werden.

Zusätzlich ist es vorteilhaft, daß die wäßrigen Lösungen der neuen Bindemittelklasse gute Leitfähigkeit, die abgeschiedenen Filme jedoch eine gute Isolierwirkung aufweisen. Dadurch ist die Abscheidung bei hoher Spannung möglich, was wieder eine Voraussetzung für einen guten Umgriff darstellt.

Außerdem ist es ein wesentlicher Vorteil, daß die Bindemittel im Sinne der vorliegenden Erfindung weitgehend endständige oder seitenständige Doppelbindungen aufweisen. Dadurch ist die Härtung durch thermische Polymerisation bei relativ niedriger Temperatur und kurzer Einbrennzeit möglich.

Schließlich ist es von großer Bedeutung, daß die Härtung der erfindungsgemäßen Überzugsmittel durch thermische Polymerisation der $-C=C-$ Doppelbindungen erfolgt. Durch diese C-C-Vernetzung zeigen die erhaltenen Überzüge eine sehr gute Beständigkeit gegenüber Wasser, Chemikalien und anderen korrosiven Einflüssen.

Es sind viele Synthesemöglichkeiten mit verschiedenen Rohstoffen bekannt geworden, um α,β -ungesättigte, endständige oder seitenständige Doppelbindungen einzuführen. Für die Herstellung dieser Ausgangsharze wird kein Anspruch erhoben. Nachfolgend wird ein kurzer Überblick über die verschiedenen Synthesemöglichkeiten gegeben.

Eine Gruppe von Makromolekülen mit polymerisierbaren Doppelbindungen wird durch Additionsreaktion von α,β -ungesättigten Monocarbonsäuren an entsprechende Epoxidgruppen tragende Materialien gebildet.

Als α,β -ungesättigte Monocarbonsäuren können Acryl-, Methacryl- oder Crotonsäure sowie Halbester der Maleinsäure oder Itaconsäure mit gesättigten Monoalkoholen oder Halbester anderer aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Dicarbonsäuren mit α,β -äthylenisch ungesättigten Monoalkoholen eingesetzt werden. So können

709884/0634

- 8 -
10

2707405

beispielsweise Halbester, welche durch Umsetzung von Bernstein-säureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Tetra- oder Hexahydrophthal-säureanhydrid mit Hydroxyalkylacrylaten oder -methacrylaten oder Estern der Acrylsäure mit Di-, Tri- oder Polyalkylenglykolen erhalten werden, mit Vorteil verwendet werden.

Die bekanntesten epoxidgruppenhaltigen Materialien, deren gemeinsames Kennzeichen das Vorhandensein von Strukturen gemäß nachstehender Formel ist,



sind die Glycidyläther von Phenolen, besonders von 4,4'-Bis(hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A). Ebenso bekannt sind die Glycidyläther von Phenol-Formaldehydkondensaten des Novolaktyps, Glycidylester von aliphatischen, aromatischen oder cycloaliphatischen Mono- bzw. Polycarbonsäuren, Glycidyläther von aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen bzw. Polyolen, Copolymerisate des (Meth)acrylsäureglycidylesters oder Epoxidierungsprodukte von aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Olefinen. Eine ausführliche Beschreibung dieser Stoffe findet sich bei A.M. Paquin, Epoxidverbindungen und Epoxyharze, Verlag Springer 1958.

Die Art und Menge an Epoxidharz und ungesättigter Monocarbonsäure wird so gewählt, daß bei einer äquivalenten Addition das Makromolekül eine genügende Anzahl polymerisierbarer Doppelbindungen besitzt, um bei der Härtung eine ausreichende Vernetzung zu geben. Im allgemeinen wird eine Doppelbindungszahl von mindestens 0,5, vorzugsweise 0,8 - 3,0 angestrebt, d. h. es werden mindestens 0,5 Doppelbindungen pro 1000 Molekulargewichtseinheiten eingebaut.

In einer besonderen Ausführungsform ist auch die Mitverwendung von gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren als teilweiser Ersatz der α,β -ungesättigten Carbonsäure oder der Hydroxyacrylate möglich, doch soll dieser Anteil nicht mehr als 50 Mol-%, bezogen auf den mit den Epoxidgruppen zur Reaktion gebrachten Partner,

708884/0634

- 2. -
11

2707405

sein; anderenfalls wird die zur thermischen Härtung zur Verfügung stehende Kapazität zu weit vermindert und die Qualität der eingebrannten Filme negativ beeinflußt.

Eine besonders günstige Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß man als ungesättigtes Polyadditionsprodukt ein Umsetzungsprodukt aus 2 Mol Diepoxidverbindung, 1 Mol einer aliphatischen Dicarbonsäure und 2 Mol Acrylsäure und/oder Methacrylsäure einsetzt. Die auf Basis dieser Ausgangsmaterialien hergestellten Bindemittel zeigen einen Härungsverlauf, welche gut vernetzbare Filme mit einwandfreier Oberflächenqualität gewährleistet.

Diese Gruppe von Basisharzen wird hergestellt, indem man in erster Stufe 2 Mol einer Diepoxidverbindung mit 1 Mol einer aliphatischen Dicarbonsäure bei 100 bis 160°C bis zu einer Säurezahl von praktisch 0 umsetzt und anschließend das entstandene modifizierte Diepoxid mit 2 Mol Acrylsäure und/oder Methacrylsäure bei 90 bis 120°C gegebenenfalls in Gegenwart von Inhibitoren, wie Hydrochinon reagiert. Sehr einheitliche Produkte werden auch erhalten, wenn die Reaktion aller Komponenten bei 100 bis 140°C gleichzeitig erfolgt.

Die bevorzugten Diepoxidverbindungen sind die Diglycidyläther von Phenolen, insbesondere Umsetzungsprodukte von 4,4'-Bis(-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A) bzw. dessen hydrierte oder alkyl- oder halogensubstituierte Derivate mit Epichlorhydrin.

Als aliphatische Dicarbonsäuren werden solche mit mindestens 3 C-Atomen in der Hauptkette, wie Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Tetradecandicarbonsäure sowie die verzweigten Isomeren dieser Säuren verwendet.

709884/0634

Die Art und Menge an Epoxidharz, aliphatischer Dicarbonsäure und ungesättigter Monocarbonsäure wird so gewählt, daß das Makromolekül eine genügende Anzahl polymerisierbarer Doppelbindungen besitzt, um bei der Härtung eine ausreichende Vernetzung zu geben. Im allgemeinen wird auch hier eine Doppelbindungszahl von mindestens 0,5, vorzugsweise 0,8 - 3,0 angestrebt, d. h. es werden mindestens 0,5 Doppelbindungen pro 1000 Molekulargewichtseinheiten eingebaut.

Eine weitere Gruppe von Makromolekülen mit polymerisierbaren Doppelbindungen stellen Copolymerisate mit freien Carboxylgruppen dar, welche mit ungesättigten Glycidylverbindungen, wie Glycidylacrylat bzw. -methacrylat umgesetzt werden.

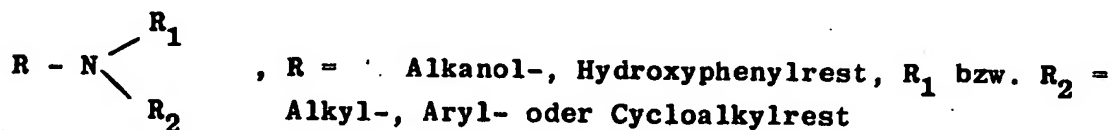
Eine weitere Gruppe dieser Verbindungsklasse kann aus Hydroxyl- und/oder Carboxylgruppen tragenden Polykondensationsprodukten, Polyadditionsprodukten oder Polymerisationsprodukten hergestellt werden, deren funktionelle Gruppen mit einer ungesättigten Monoisocyanatverbindung (hergestellt durch Umsetzung von äquimolaren Mengen von Diisocyanaten mit Hydroxyacrylaten oder -methacrylaten) umgesetzt wurden. Als Ausgangsmaterialien können entsprechende Polyester, modifizierte oder nichtmodifizierte Alkydharze, Hydroxylgruppen tragende Copolymerisate, Umsetzungsprodukte von Polyolen mit Additionsverbindungen von Maleinsäureanhydrid an Verbindungen mit isolierten oder konjugierten Doppelbindungen zur Anwendung kommen. Ebenso können polymere Produkte mit Anhydridkonfiguration, wie z. B. Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Addukte von Maleinsäureanhydrid an Verbindungen mit isolierten oder konjugierten Doppelbindungen, wie Öle, Fettsäuren, Harzsäuren, Dienpolymerisate u. ä. mit Hydroxyalkylacrylaten bzw. -methacrylaten unter Halbesterbildung bei 80 bis 120°C umgesetzt werden, um die gewünschten Strukturen zu erhalten.

Als isocyanathältige, basische Vorprodukte werden Umsetzungspro-

- 8 -
13

2707405

dukte aus aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Di- oder Polyisocyanaten oder Gemische dieser Verbindungen mit Aminen der allgemeinen Formel



z. B. Dialkylalkanolamine, wie Dimethyläthanolamin sowie dessen höhere Homologe bzw. Isomere verwendet. Die Umsetzung erfolgt bei 10 bis 80°C, vorzugsweise bei 20 bis 50°C und ist exotherm. Die Mengenverhältnisse der beiden Reaktionspartner werden so gewählt, daß das Isocyanatvorprodukt eine freie Isocyanatgruppe enthält.

Als Di- oder Polyisocyanate sind geeignet: aromatische Isocyanate, wie 2,4- bzw. 2,6-Toluyldiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, oder cycloaliphatische Isocyanate wie Isophorondiisocyanat, Cyclohexan-1,4-Diisocyanat sowie aliphatische Isocyanate, wie Trimethyl-Hexamethylen-1,6-Diisocyanat, Tris-hexamethylen-Triisocyanat.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt in der Weise, daß die oben erwähnten polymerisierbaren Ausgangsharze, vorzugsweise gelöst in isocyanatinerten Lösungsmitteln, mit der gewünschten Menge des basischen Isocyanatvorproduktes bei 20 - 80°C, vorzugsweise 40 bis 60°C umgesetzt werden. Bei etwa 50°C ist die Reaktion nach etwa 1 Stunde beendet, bei niedrigeren Temperaturen muß die Reaktionszeit entsprechend verlängert werden.

Die Menge an basischem Isocyanatvorprodukt wird vorteilhafter Weise so gewählt, daß die Basizität des Bindemittelsystems nach Neutralisation durch die Säure eine ausreichende Wasserverdünnbarkeit bei pH-Werten von 4 - 9, vorzugsweise 6 - 8, ergibt.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform können die Oberflächenqualität, sowie die mechanischen und korrosionsschützenden Eigen-

700884/0634

- 18 -
14

2707405

schaften optimiert werden. Dies kann dadurch erfolgen, daß man in das ungesättigte Copolymerisat und/oder Polykondensat und/oder Polyadditionsprodukt zusätzlich zum basischen Amin-Isocyanat-Umsetzungsprodukt 10 bis 100 Mol-% (bezogen auf die Summe der noch frei gebliebenen Hydroxyl- und Carboxylgruppen) eines eine freie Isocyanatgruppe tragenden Umsetzungsproduktes aus einem aliphatischen und/oder aromatischen und/oder cycloaliphatischen Di- oder Polyisocyanat und einem Hydroxyalkylacrylat oder -methacrylat mit mindestens 6 C-Atomen und/oder einem ungesättigten und/oder gesättigten Monoalkohol mit mindestens 6 C-Atomen einreagiert.

Andererseits kann das dadurch erfolgen, daß man in das ungesättigte Copolymerisat und/oder Polykondensat und/oder Polyadditionsprodukt zusätzlich zum basischen Amin-Isocyanat-Umsetzungsprodukt 10 bis 100 Mol-% (bezogen auf die Summe der noch frei gebliebenen Hydroxyl- und Carboxylgruppen) eines eine freie Isocyanatgruppe tragenden Umsetzungsproduktes aus einem aliphatischen und/oder aromatischen und/oder cycloaliphatischen Di- oder Polyisocyanat und einer ungesättigten und/oder gesättigten Monocarbonsäure mit mindestens 6 C-Atomen einreagiert.

Die Reaktion der zusätzlichen Komponenten kann gleichzeitig oder nach der Reaktion mit dem Amin-Isocyanat-Reaktionsprodukt durchgeführt werden und erfolgt in der oben angegebenen Weise.

In einer weiteren Ausführungsform können beide das Basisharz modifizierenden Isocyanatkomponenten in Form von gemeinsamen Umsetzungsprodukten aus 1 Mol Diisocyanat, 0,4 bis 0,9 Mol des Amins und 0,1 bis 0,6 Mol eines geeigneten Monoalkohols bzw. einer geeigneten Monocarbonsäure eingeführt werden. Die Mengen der Reaktionspartner werden so gewählt, daß auf 1 Mol des Diisocyanates 1 Mol der Mischung aus dem Amin und dem Monoalkohol bzw. der Monocarbonsäure kommt.

Als ungesättigte Monoalkohole können beispielsweise folgende Verbindungen eingesetzt werden: 4-Hydroxybutylacrylat, 6-Hydroxyhexylacrylat etc., Tripropylenglykolmonoacrylat, Tetrapropylenglykol-

700884/0634

- 14 -
15

2707405

monoacrylat bzw. den entsprechenden Methacrylaten und/oder langkettigen ungesättigten Monoalkoholen, wie 10-Undecan-1-ol; 9 c-Octadecan-1-ol (Oleylalkohol); 9 t-Octadecen-1-ol (Elaidylalkohol); 9 c, 12 c-Octadecadien-1-ol (Linoleylalkohol); 9 c, 12c-Octadecatrien-1-ol (Linolenylalkohol); 9 c-Eicosen-1-ol (Gadoleylalkohol); 13 c-Docosen-1-ol (Erucaalkohol); 13 t-Docosen-1-ol (Brassidylalkohol). Eine angemessene Menge an längerkettigen gesättigten Monoalkoholen kann ebenfalls zur Verbesserung der Verlaufseigenschaften eingebaut werden. Als solche kommen z. B. in Frage: Hexanol, Nonanol, Decanol und deren weitere Homologe, wie Dodecanol (Laurylalkohol), Octadecanol (Stearylalkohol) etc. sowie Alkylalkohole wie 2-Äthylhexanol, 2-Pentylnonanol, 2-Decyl-tetradecanol und andere unter dem Namen Guerbet-Alkohole bekannte Verbindungen. Als längerkettige gesättigte oder ungesättigte Monocarbonsäuren mit mindestens 6 C-Atomen kommen z. B. n-Caprinsäure, Isononansäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Stearinsäure in Frage. Weiters können Halbester von aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäureanhydriden und gesättigten oder ungesättigten Monoalkoholen eingesetzt werden.

Die Aminogruppen der erfindungsgemäßen Überzugsmittel werden partiell oder vollständig mit organischen und/oder anorganischen Säuren, z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Phosphorsäure u. dgl. neutralisiert. Der Neutralisationsgrad hängt im Einzelfall von den Eigenschaften des verwendeten Bindemittels ab. Im allgemeinen wird soviel Säure zugegeben, daß das Überzugsmittel bei einem pH-Wert von 4 bis 9, vorzugsweise 6 bis 8, mit Wasser verdünnt oder dispergiert werden kann.

Die Konzentration des Bindemittels in Wasser hängt von den Verfahrensparametern bei der Verarbeitung im Elektrotauchverfahren ab und liegt im Bereich von 3 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise bei 5 bis 15 Gew.-%. Die zur Verarbeitung gelangende Zubereitung kann gegebenenfalls auch verschiedene Zusatzstoffe, wie Pigmente, Füllstoffe, oberflächenaktive Mittel u. dgl. enthalten.

709884/0634

- 22 -
16

2707405

Bei der Abscheidung wird die das erfindungsgemäße Bindemittel enthaltende wäßrige Überzugsmasse in Kontakt mit einer elektrisch leitenden Anode und einer elektrisch leitenden Kathode gebracht, wobei die Oberfläche der Kathode mit dem Überzugsmittel beschichtet wird. Man kann verschiedene elektrisch leitende Substrate beschichten, insbesondere metallische Substrate, wie Stahl, Aluminium Kupfer und dergleichen, jedoch auch metallisierte Kunststoffe oder andere mit einem leitfähigen Überzug versehene Stoffe.

Nach der Abscheidung wird der Überzug bei erhöhter Temperatur gehärtet. Zum Härten werden Temperaturen von 130 bis 200°C, vorzugsweise 150 - 180°C verwendet. Die Härtingszeit beträgt 5 bis 30 Minuten, vorzugsweise 10 bis 25 Minuten.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne sie zu beschränken.

Herstellung der Monoisocyanat-Vorprodukte

Das Diisocyanat wird in einem geeigneten Reaktionsgefäß vorgelegt und unter Feuchtigkeitsausschluß die isocyanatreaktive Verbindung bei 20 bis 30°C während 1 Stunde zugetropft. Anschließend wird der Ansatz noch 30 Minuten bei 30 bis 35°C gerührt.

Die Zusammensetzung der Vorprodukte ist in der Tabelle "Vorprodukte" zusammengefaßt. Die Reaktionsansätze enthalten im Mittel jeweils 1 Äquivalent freie Isocyanatgruppen.

709884/0634

- 18 -
17

2707405

Vorprodukte

| | M e n g e (g) und A r t des I s o c y a n a t e s | M e n g e (g) und A r t des R e a k t i o n s p a r t - n e r s |
|---|--|---|
| A | 174 Toluylendiisocyanat | 89 Dimethyläthanolamin |
| B | 174 Toluylendiisocyanat | 117 Diäthyläthanolamin |
| C | 174 Toluylendiisocyanat | 145 Diisopropyläthanolamin |
| D | 174 Toluylendiisocyanat | 103 Dimethylpropanolamin |
| E | 222 Isophorondiisocyanat | 103 Dimethylpropanolamin |
| F | 168 Hexamethylendiisocyanat | 131 Diäthylpropanolamin |
| G | 174 Toluylendiisocyanat | 172 6-Hydroxyhexylacrylat |
| H | 174 Toluylendiisocyanat | 350 Tetrapropylenglykolmonometh- acrylat |
| I | 174 Toluylendiisocyanat | 268 Oleylakohol |
| K | 174 Toluylendiisocyanat | 266 Linolenylalkohol |
| L | 174 Toluylendiisocyanat | 44,5 Dimethyläthanolamin (0,5) 134 Oleylalkohol (0,5) |
| M | 174 Toluylendiisocyanat | 200 Laurinsäure |
| N | 174 Toluylendiisocyanat | 278 Linolensäure |
| O | 174 Toluylendiisocyanat | 242 Halbester aus Maleinsäure- anhydrid und Hydroxybutyl- acrylat |
| P | 174 Toluylendiisocyanat | 44,5 Dimethyläthanolamin (0,5) 146 Ölsäure (0,5) |

Erklärung der Abkürzungen in den folgenden Tabellen :

EPH A : flüssiges Epoxidharz auf Basis von Bisphenol A (4,4'-
Bis-(hydroxyphenyl)-propan) mit einem Epoxy-Äquivalent
von etwa 180 - 190.

EPH B : festes Epoxidharz auf Basis von Bisphenol A mit einem

709884/0634

- 18 -
18

2707405

Schmelzpunkt von 65 - 75°C, einem Epoxy-Äquivalent von 485 - 510 und einem Molekulargewicht von etwa 1 000.

EPH C : hochviskoses Epoxidharz auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxy-Äquivalent von etwa 260.

COP I : Lösungspolymerisat, hergestellt in bekannter Weise in 66,5 %iger Lösung in AEGLAC aus 300 Tlen. Methylmethacrylat, 250 Tlen. Äthylacrylat, 284 Tlen. Glycidylmethacrylat und 160 Tlen. Styrol. Viskosität nach Gardner : O-P (60 %ig in AEGLAC).

ACS : Acrylsäure

MACS : Methacrylsäure

ADI : Adipinsäure

SUB : Korksäure

AEGLAC : Monoäthylenglykolmonoäthylätheracetat (Äthylglykolacetat)

AEAC : Äthylacetat

DMF : Dimethylformamid

HY : Hydrochinon

FK : Festkörper in Gew. %

Erfindungsgemäße Beispiele

Beispiele 1 - 9 : Diese Beispiele beschreiben die Umsetzung von Epoxid-Acrylsäure-Vorprodukten mit basischen Monoisocyanat-Vorprodukten.

In einem mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Rückflußkühler ausgestatteten Reaktionsgefäß wird zur Lösung der Epoxidverbindung in einem isocyanatinerten Lösungsmittel; wie Monoäthylenglykolmonoäthylätheracetat (Äthylglykolacetat) nach Zugabe von Hydrochinon als Inhibitor bei erhöhter Temperatur die ungesättigte Monocarbonsäure zugesetzt und die Reaktion bis zu

709884/0634

2707405

einer Säurezahl von unter 5 mg KOH/g geführt. Bei Epoxidharzen mit niedrigen Schmelzpunkten kann die Reaktion auch ohne Lösungsmittel erfolgen. Die Lösung des Reaktionsproduktes wird mit dem basischen Monoisocyanatvorprodukt versetzt und unter Feuchtigkeitsausschluß bei 50 - 60°C während 1 - 2 Stunden bis zu einem NCO-Wert von 0 reagiert.

Die Mengen der Komponenten sowie die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiele 10 - 12: Diese Beispiele beschreiben den Einsatz eines Glycidylgruppen tragenden Copolymerisates zur Umsetzung mit einer ungesättigten Monocarbonsäure und dem basischen Isocyanatvorprodukt.

Die Aorylharzlösung wird bei etwa 90°C nach Zugabe des Inhibitors mit der ungesättigten Monocarbonsäure versetzt und bei 100 - 105°C bis zu einer Säurezahl von unter 5 mg KOH/g reagiert. Nach Abkühlen auf etwa 50°C wird das Isocyanatvorprodukt zugegeben und die Reaktion bei 60°C bis zu einem NCO-Wert von 0 geführt.

Mengen und Bedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiele 13 - 20 : In einem mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Rückflußkühler ausgestatteten Reaktionsgefäß wird zur Lösung der Epoxidverbindung in einem isocyanatinerten Lösungsmittel, wie Monoäthylenglykolmonoäthylätheracetat (Äthylenglykolacetat) nach Zugabe von Hydrochinon als Inhibitor bei erhöhter Temperatur die Dicarbonsäure und die ungesättigte Monocarbonsäure zugesetzt und die Reaktion bei 100 bis 130°C bis zu einer Säurezahl von unter 5 mg KOH/g geführt. (Bei Epoxidharzen mit niedrigen Schmelzpunkten kann die Reaktion auch ohne Lösungsmittel erfolgen). Die Lösung des Reaktionsproduktes wird mit dem basischen Monoisocyanatvorprodukt versetzt und unter Feuchtigkeitsausschluß bei 60 - 70°C während 1 bis 3 Stunden bis zu einem NCO-Wert von 0 reagiert.

700884/0634

2707405

| | Ausgangsharz Lösungsmittel | | Inhibi- tor | unges. Säure | Reaktionsbedingungen | | | Monoisocyanat- vorprodukt | | Reaktionsbe- dingungen |
|----|-------------------------------|--------------|----------------|-----------------|----------------------|-------------------|----------|------------------------------|--------------|---------------------------|
| | Art | Menge (g) | | | Temp. °C | End-SZ mgKOH/g | FKP % | Art Anlsg. | Menge (g) | |
| 1 | EPH A AEGLAC | 380 131 | 0,1 | 144 | 100-105 | < 3 | 80 | 80% A EAC | 329 | 2/40-50 |
| 2 | wie Beispiel 1 | | 1 | | | | | B 80% A EAC | 373 | 2/40-50 |
| 3 | wie Beispiel 1 | | 1 | | | | | C 80% A EAC | 398 | 2/40-50 |
| 4 | wie Beispiel 1 | | 1 | | | | | E 80% A EAC | 407 | 2/40-50 |
| 5 | EPH B AEGLAC | 1000 492 | 0,2 | 144 | 100-105 | < 5 | 70 | A 70% A EAC | 376 | 2/60 |
| 6 | wie Beispiel 5 | | 5 | | | | | A 70% A EAC | 652 | 2/60 |
| 7 | wie Beispiel 5 | | 5 | | | | | C 70% A EAC | 850 | 2/60 |
| 8 | wie Beispiel 5 | | 5 | | | | | E 70% A EAC | 697 | 2/60 |
| 9 | wie Beispiel 5 | | 5 | | | | | F 70% A EAC | 640 | 2/60 |
| 10 | COP I AEGLAC | 994 500 | 0,2 | 144 | 100-105 | < 5 | 70 | A 70% A EAC | 376 | 2/60 |
| 11 | wie Beispiel 10 | | 10 | | | | | B 70% A EAC | 427 | 2/60 |
| 12 | wie Beispiel 10 | | 10 | | | | | E 70% A EAC | 461 | 2/60 |

709884/0634

- 17 -
21

2707405

Die Umsetzung der Epoxidverbindung mit der Dicarbonsäure und der ungesättigten Monocarbonsäure kann auch in getrennten Reaktionsstufen erfolgen, ohne daß dadurch die Ergebnisse wesentlich beeinflusst werden. Zusammensetzung und Reaktionsbedingungen sind zu Tabelle 2 zusammengefaßt.

Beispiele 21 - 29: In einem mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Rückflußkühler ausgestatteten Reaktionsgefäß wird zur Lösung der Epoxidverbindung in einem isocyanatinerten Lösungsmittel, wie Monoäthylenglykolmonoäthylätheracetat (Äthylglykolacetat) nach Zugabe von Hydrochinon als Inhibitor bei erhöhter Temperatur die ungesättigte Monocarbonsäure zugesetzt und die Reaktion bis zu einer Säurezahl von unter 5 mg KOH/g geführt. Bei Epoxidharzen mit niedrigen Schmelzpunkten kann die Reaktion auch ohne Lösungsmittel erfolgen. Die Lösung des Reaktionsproduktes wird mit den Monoisocyanatvorprodukten versetzt und unter Feuchtigkeitsausschluß bei 60 bis 70°C während 1 - 3 Stunden bis zu einem NCO-Wert von 0 reagiert. Die Reaktion mit den Isocyanatvorprodukten kann auch in 2 Stufen, d. h. zuerst mit der basischen und anschließend mit der plastifizierenden Type durchgeführt werden. Die Ergebnisse werden dadurch praktisch nicht verändert.

Die Mengen der Komponenten sowie die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Beispiele 30 - 38: In einem mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Rückflußkühler ausgestatteten Reaktionsgefäß wird zur Lösung der Epoxidverbindung in einem isocyanatinerten Lösungsmittel, wie Monoäthylenglykolmonoäthylätheracetat (Äthylglykolacetat) nach Zugabe von Hydrochinon als Inhibitor bei erhöhter Temperatur die ungesättigte Monocarbonsäure zugesetzt und die Reaktion bis zu einer Säurezahl von unter 5 mg KOH/g geführt. Bei Epoxidharzen mit niedrigen Schmelzpunkten kann die Reaktion auch ohne Lösungsmittel erfolgen. Die Lösung des Reaktionsproduktes wird mit den Monoisocyanatvorprodukten versetzt und unter Feuchtigkeitsausschluß bei 60 bis 70°C während 1 - 3 Stunden bis zu einem

709884/0634

- 18 -
22

2707405

T a b e l l e 2

| | Epoxidverbindung Lösungsmittel | | Dicarbonsäure | | Inhibitor | unges. Säure | FK % | Monoisocyanat Vorprodukt | | Reaktionsbedin- gungen NCO-Wert = 0 | |
|----|-----------------------------------|-----------|---------------|-----------|-----------|-----------------|---------|-----------------------------|-------------------|---|----------|
| | Art | Menge (g) | Art | Menge (g) | | | | Art (Lö- sung) | Men- ge (g) | Stunden | Temp. °C |
| 13 | EPH A 720 AEG LAC 252 | | ADI | 146 | 0,1 | 144 | 80 | A (80%AEAC) | 493 | 1-2 | 60-70 |
| 14 | wie Beispiel 1 | | ADI | 146 | 0,1 | 144 | 80 | B (80%AEAC) | 545 | 1-2 | 60-70 |
| 15 | wie Beispiel 1 | | ADI | 146 | 0,1 | 144 | 80 | E (80%AEAC) | 608 | 2-3 | 70 |
| 16 | EPH A 720 AEG LAC 260 | | ADI | 146 | 0,1 | 172 MACS | 80 | F (80%AEAC) | 560 | 2-3 | 60-70 |
| 17 | EPH A 720 AEG LAC 260 | | SUB | 174 | 0,1 | 144 | 80 | A (80%AEAC) | 493 | 1-2 | 60-70 |
| 18 | EPH C 1040 AEG LAC 582 | | SUB | 174 | 1,5 | 144 | 70 | A (70%AEAC) | 752 | 1-2 | 60-70 |
| 19 | EPH C 1040 AEG LAC 582 | | SUB | 174 | 1,5 | 144 | 70 | D (70%AEAC) | 794 | 1-2 | 60-70 |
| 20 | EPH C 1040 AEG LAC 582 | | SUB | 174 | 1,5 | 144 | 70 | E (70%AEAC) | 856 | 2-3 | 70 |

709884/0634

2707405

NCO-Wert von 0 reagiert. Die Reaktion mit den Isocyanatvorprodukten kann auch in 2 Stufen, d.h. zuerst mit der basischen und anschließend mit der plastifizierenden Type durchgeführt werden. Die Ergebnisse werden dadurch praktisch nicht verändert.

Die Mengen der Komponenten sowie die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Prüfung der Bindemittel gemäß Beispiele 1 - 38

Aus den oben angeführten Bindemitteln wurden jeweils Proben von 100 g Festharz mit den entsprechenden Säuren versetzt und unter Rühren mit deionisiertem Wasser auf 1 000 g ergänzt. Die 10 %igen Lösungen wurden katphoretisch auf verschiedenen Substraten abgeschieden. Die Abscheidungszeit betrug in allen Fällen 60 Sekunden. Die überzogenen Substrate wurden anschließend mit deionisiertem Wasser gespült und bei erhöhter Temperatur gehärtet.

Die durchschnittliche Schichtstärke der eingebrannten Filme betrug 13 bis 17 µm.

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse zusammengefaßt angeführt.

709884/0634

Tabelle 3

| | Ausgangsharz Lösungsmittel | | Inhibitor | | unges. Säure | | FK | Monoisocyanat-Vorprodukte plastifizierend | | | Reaktionsbedin- gungen | |
|----|-------------------------------|--------------|-----------|----------|--------------|-----------------|--------------|--|--------------|------------------|---------------------------|--|
| | Art | Menge (g) | HY (g) | g | % | Art (Anlsg.) | Menge (g) | Art | Menge (g) | Stunden/Temp. °C | | |
| 21 | EPH A AEG LAC | 380 131 | 0,1 | 144 ACS | 80 | A (80% AEAC) | 329 | G | 173 | 2/ 60 - 70 | | |
| 22 | EPH A AEG LAC | 380 131 | 0,1 | 144 ACS | 80 | A (80% AEAC) | 329 | H | 262 | 2/ 60 - 70 | | |
| 23 | EPH A AEG LAC | 380 131 | 0,1 | 144 ACS | 80 | A (80% AEAC) | 329 | I | 221 | 2/ 60 - 70 | | |
| 24 | EPH A AEG LAC | 380 140 | 0,1 | 172 MACS | 80 | B (80% AEAC) | 366 | K | 220 | 2/ 60 - 70 | | |
| 25 | EPH A AEG LAC | 380 140 | 0,1 | 172 MACS | 80 | D (80% AEAC) | 347 | G | 173 | 2/ 60 - 70 | | |
| 26 | EPH B AEG LAC | 1000 492 | 0,18 | 144 ACS | 70 | A (70% AEAC) | 753 | G | 346 | 2/ 60 - 70 | | |
| 27 | EPH B AEG LAC | 1000 492 | 0,18 | 144 ACS | 70 | A (70% AEAC) | 753 | I | 442 | 2/ 60 - 70 | | |
| 28 | EPH B AEG LAC | 1000 492 | 0,18 | 144 ACS | 70 | A (70% AEAC) | 753 | K | 440 | 2/ 60 - 70 | | |
| 29 | EPH A AEG LAC | 380 131 | 0,1 | 144 ACS | 80 | L (80% AEAC) | 751 | (kombiniertes Vorprodukt) | | 2/ 60 - 70 | | |

709884/0634

2707405

2707405

T a b e l l e 4

| | Ausgangsharz Lösungsmittel | | Inhibitor | unges. Säure | FK | Monoisocyanat basisch | | Vorprodukte plastifizie- rend | Reaktions- bedingungen |
|----|-------------------------------|-------------|-----------|--------------|----|--------------------------|------------|-------------------------------------|---------------------------|
| | Art | Menge (g) | | | | Art (Anlsg.) | Menge g | | |
| | | | HY (g) | g | % | | | Art (60 % in DMF) | Stdn./Temp. °C |
| 30 | EPH A AEG LAC | 380 131 | 0,1 | 144 ACS | 80 | A (80% AEAC) | 329 | M | 2 / 60-70 |
| 31 | EPH A AEG LAC | 380 131 | 0,1 | 144 ACS | 80 | A (80% AEAC) | 329 | O | 2 / 60-70 |
| 32 | EPH A AEG LAC | 380 131 | 0,1 | 144 ACS | 80 | A (80% AEAC) | 329 | N | 2 / 60-70 |
| 33 | EPH A AEG LAC | 380 140 | 0,1 | 172 MACS | 80 | B (80% AEAC) | 366 | N | 2 / 60-70 |
| 34 | EPH A AEG LAC | 380 140 | 0,1 | 172 MACS | 80 | D (80% AEAC) | 347 | M | 2 / 60-70 |
| 35 | EPH B AEG LAC | 1000 492 | 0,18 | 144 ACS | 70 | A (70% AEAC) | 753 | N | 2 / 60-70 |
| 36 | EPH B AEG LAC | 1000 492 | 0,18 | 144 ACS | 70 | A (70% AEAC) | 753 | O | 2 / 60-70 |
| 37 | EPH B AEG LAC | 1000 492 | 0,18 | 144 ACS | 70 | A (70% AEAC) | 753 | M | 2 / 60-70 |
| 38 | EPH A AEG LAC | 380 131 | 0,1 | 144 ACS | 80 | P (70% AEAC/DMF) | 885 | (kombiniertes Vorprodukt) | 2 / 60-70 |

709884/0634

T a b e l l e 5

| Neutralisation | | | Beschichtung | | | Prüfung | | | |
|----------------|--------------------|-----------|--------------|---------------------|------|-------------------|-------------|---------------------|-------------------------------|
| | 1) Menge (g) | 2) Art | 3) pH | 4) Sub- strat | Volt | Härtung min/°C | 5) Härte | 6) Tief- fung | 7) / 8) Bestän- digkeit |
| 1 | 3,6 | E | 7,3 | ST | 130 | 25/170 | 195 | 5,9 | 480/210 |
| 2 | 3,6 | E | 7,2 | ST | 140 | 15/180 | 185 | 6,2 | 480/230 |
| 3 | 4,0 | A | 6,4 | ST | 125 | 20/180 | 185 | 6,0 | 240/110 |
| 4 | 3,8 | A | 6,5 | ST | 150 | 20/175 | 190 | 6,2 | 360/150 |
| 5 | 3,6 | E | 6,1 | ST | 240 | 20/180 | 210 | 8,1 | 480/240 |
| 6 | 3,8 | E | 7,8 | ST | 290 | 20/180 | 195 | 8,2 | 480/200 |
| 7 | 4,2 | E | 7,1 | AL | 260 | 20/175 | 190 | 7,8 | 360/— |
| 8 | 3,8 | E | 6,8 | AL | 280 | 25/175 | 190 | 7,7 | 480/— |
| 9 | 3,8 | E | 6,6 | ST | 270 | 20/180 | 175 | 8,5 | 360/180 |
| 10 | 3,6 | E | 6,3 | ST | 290 | 20/180 | 170 | 8,0 | 360/180 |
| 11 | 3,6 | E | 6,2 | CU | 280 | 20/180 | 170 | 7,8 | 240/— |
| 12 | 3,6 | E | 6,2 | ST | 290 | 20/180 | 180 | 7,6 | 360/180 |

Fortsetzung der Tabelle 5 auf Seite 23

- 1) Menge Säure in g pro 100 g Festharz
- 2) E : Essigsäure, A : Ameisensäure, M : Milchsäure
- 3) gemessen in 10 %iger wäßriger Lösung
- 4) ST : Stahlblech, AL : Aluminium CU : Kupfer
- 5) Pendelhärte nach König DIN 53 157 (sec)
- 6) Tiefung nach Erichsen DIN 53 176 (mm)

| Neutralisation | | | Beschichtung | | | Prüfung | | |
|---------------------|-------------------|------------------|-----------------------------|------|--------------------|----------|----------------------------|--------------------|
| Menge ¹⁾ | Art ²⁾ | pH ³⁾ | Sub- ⁴⁾ strat | Volt | Härtung min. °C | 5) Härte | Tie- ⁶⁾ fung | Bestän- digkeit |
| 7) / 8) | | | | | | | | |
| 13 | 3,5 | E | 6,2 | ST | 210 | 15/180 | 165 | 7,2 360/240 |
| 14 | 3,6 | E | 6,1 | ST | 220 | 15/180 | 165 | 7,1 360/240 |
| 15 | 4,0 | E | 6,0 | ST | 220 | 25/180 | 175 | 7,2 480/300 |
| 16 | 3,8 | E | 6,0 | ST | 220 | 25/180 | 160 | 7,8 360/240 |
| 17 | 4,2 | M | 6,3 | ST | 230 | 15/180 | 170 | 8,5 360/200 |
| 18 | 4,5 | M | 6,5 | ST | 260 | 20/180 | 180 | 7,8 480/360 |
| 19 | 4,5 | M | 6,6 | ST | 260 | 20/180 | 180 | 8,0 480/320 |
| 20 | 4,4 | M | 6,6 | ST | 230 | 25/180 | 175 | 8,1 360/240 |
| 21 | 3,6 | E | 6,0 | ST | 190 | 15/170 | 165 | 7,1 480/360 |
| 22 | 3,5 | E | 6,1 | ST | 210 | 15/180 | 160 | 7,5 480/240 |
| 23 | 3,4 | E | 6,2 | ST | 210 | 20/180 | 160 | 7,5 360/200 |
| 24 | 3,5 | E | 6,1 | ST | 210 | 20/180 | 160 | 7,4 360/220 |
| 25 | 3,2 | E | 6,3 | ST | 220 | 15/170 | 165 | 7,1 480/360 |
| 26 | 4,5 | M | 6,6 | ST | 26Q | 15/170 | 190 | 8,5 480/240 |
| 27 | 4,5 | M | 6,6 | ST | 280 | 20/180 | 175 | 8,8 360/220 |
| 28 | 4,5 | M | 6,6 | ST | 280 | 20/180 | 175 | 8,6 360/200 |
| 29 | 3,8 | E | 5,9 | ST | 200 | 20/180 | 170 | 7,8 360/200 |
| 30 | 3,6 | E | 6,0 | ST | 190 | 15/170 | 165 | 7,1 280/160 |
| 31 | 3,5 | E | 6,0 | ST | 210 | 15/180 | 160 | 7,0 280/140 |
| 32 | 3,4 | E | 6,2 | ST | 210 | 20/180 | 160 | 7,5 360/200 |
| 33 | 3,5 | E | 6,1 | ST | 210 | 20/180 | 160 | 7,4 360/220 |
| 34 | 3,5 | E | 6,0 | ST | 220 | 15/170 | 165 | 7,0 280/160 |
| 35 | 5,5 | M | 6,2 | ST | 260 | 15/170 | 190 | 8,5 380/140 |
| 36 | 4,5 | M | 6,0 | ST | 200 | 20/180 | 175 | 7,8 260/120 |
| 37 | 4,0 | M | 6,0 | ST | 280 | 20/180 | 175 | 8,0 240/120 |
| 38 | 3,8 | E | 5,9 | ST | 200 | 20/180 | 170 | 7,8 360/200 |

7) Angabe der Stunden bis Rost- oder Blasenbildung bei Wasser-
lagerung/40°C sichtbar.

8) Salzsprühtest nach ASTM-B 117-64: 2 mm Angriff am Querschnitt
nach der angegebenen Stundenzahl

./ (geprüft als pigmentierter Lack : 100 Teile Festharz, 20 Teile
Aluminiumsilikatpigment, 2 Teile Ruß)

709884/0634